

KUROSAKI et al.
8-31-01
Q 66055
1081

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 9月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2000-282309

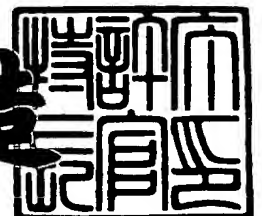
出 願 人
Applicant(s): 日本電気株式会社



2001年 2月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3007670

| | |
|----------|-----------------------------|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | 71610093 |
| 【提出日】 | 平成12年 9月18日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官 殿 |
| 【国際特許分類】 | H01M 10/00 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 黒崎 雅人 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 西山 利彦 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 紙透 浩幸 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 原田 学 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 中川 裕二 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 吉田 真也 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 信田 知希 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 |
| 【氏名】 | 三谷 勝哉 |

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インドール系化合物を用いた二次電池及びキャパシタ

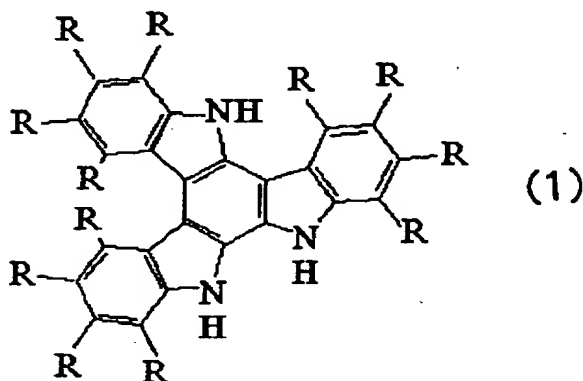
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の 2 位及び 3 位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 前記の三量体化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、該三量体化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】 前記の三量体化合物が、下記一般式 (1) で示される化合物である請求項 1 又は 2 記載の二次電池。

【化 1】



(式中、R はそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。)

【請求項 4】 前記の三量体化合物を 3 0 ～ 9 5 質量% 含有する電極を有する請求項 1、2 又は 3 記載の二次電池。

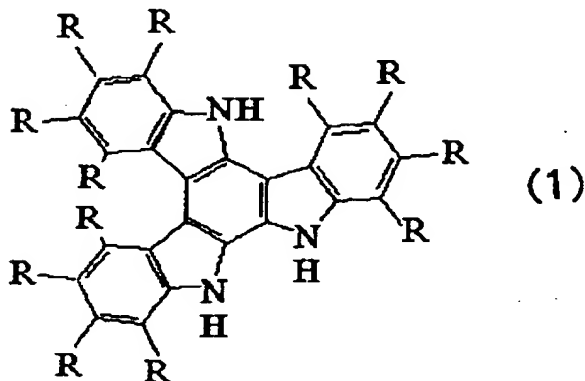
【請求項 5】 電解液として、プロトンを $10^{-3} \text{ mol/l} \sim 18 \text{ mol/l}$ 含有する溶液を用いた請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 6】 電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の 2 位及び 3 位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャパシタ。

【請求項 7】 前記の三量体化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、該三量体化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する請求項 6 記載のキャパシタ

【請求項 8】 前記の三量体化合物が、下記一般式（1）で示される化合物である請求項 6 又は 7 記載のキャパシタ。

【化 2】



（式中、R はそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。）

【請求項 9】 前記の三量体化合物を 3 0 ～ 9 5 質量％含有する電極を有する請求項 6、7 又は 8 記載のキャパシタ。

【請求項 1 0】 電解液として、プロトン濃度を $10^{-3} \text{mol/l} \sim 18 \text{mol/l}$ 含有する溶液を用いた請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池及びキャパシタに関し、より詳しくは、電極活物質にインドール系化合物を用い、電荷キャリアにプロトンを用いた二次電池及びキャパシタに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

インドール系高分子は、電池の活物質として、起電力および容量の点で優れた材料として知られている。しかしながら、このようなインドール系高分子を活物質として用いた電池は、急速な充放電やサイクル特性の点で十分に満足できるものではなかった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明の目的は、十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性およびサイクル特性に優れた電池及びキャパシタを提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の 2 位及び 3 位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池及びキャパシタに関する。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【 0 0 0 6 】

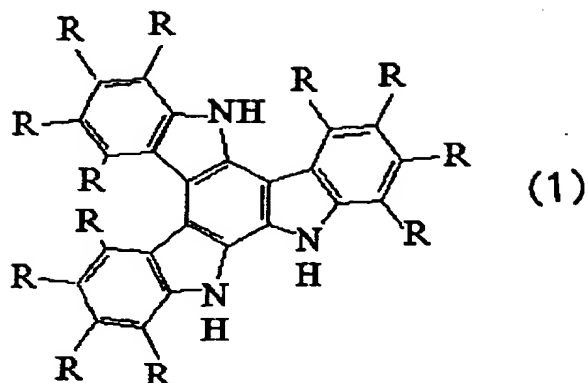
本発明の二次電池またはキャパシタの一実施形態の断面構造を図 1 に示す。集電体 1 及び 6 上にそれぞれ形成された正極材料層 2 及び負極材料層 4 がセパレータ 3 を挟んで対向配置され、セパレータ 3 を介して正極材料層 2 及び負極材料層 4 が積層された積層体の両側面には絶縁ゴム等からなるガスケット 5 が設けられている。正極材料層 2（正電極）及び負極材料層 4（負電極）にはプロトンを含む電解液を含浸させている。

【 0 0 0 7 】

電極材料として用いられるインドール又はインドール誘導体の 2 位及び 3 位間で結合してなる三量体化合物（以下「インドール系三量体」という。）は、下記一般式（1）で表すことができる。

【 0 0 0 8 】

【化 3】



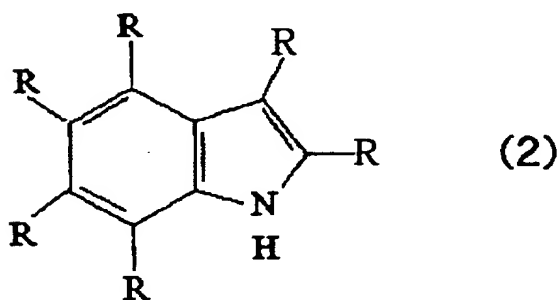
(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。)

【0 0 0 9】

このインドール系三量体は、例えば下記一般式(2)で示されるインドール又はインドール誘導体(以下「インドール系単量体」という。)から、その置換基に応じて、電気化学的酸化、化学的酸化、縮合反応、置換反応等の公知の反応を利用した公知の電気化学的又は化学的手法によって調製することができる。通常、2位及び3位のRが水素原子であるインドール系単量体がインドール系三量体の調製に用いられる。

【0 0 1 0】

【化 4】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロシキル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。)

【0 0 1 1】

本発明におけるインドール系三量体としては、例えば、一般式（１）で表され、式中のRがそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロシキル基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す化合物を挙げることができる。一般式（１）中に示される置換基Rは材料に用いたインドール系単量体に由来する。

【 0 0 1 2 】

一般式（１）、（２）中のRのハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また式中、Rのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基が挙げられる。また式中、Rのアルコキシ基は、-OXで表される基であり、Xとしては上記アルキル基を挙げることができる。また式中、Rのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フィナントリル基等が挙げられる。また、式中、Rのアルキルチオ基のアルキル部分は上記のアルキル基を挙げることができる。また、式中、Rのアリールチオ基のアリール部分は上記のアリール基を挙げることができる。

【 0 0 1 3 】

電極には、導電性を確保するために必要に応じて導電補助材を添加する。導電補助材としては、結晶性カーボン、カーボンブラック、グラファイト等の導電材料が挙げられる。また、電極の成形性を維持したり、これらの材料を集電体上に固定するために、必要に応じてバインダーを添加してもよい。

【 0 0 1 4 】

電極の構成材料の混合比は所望の特性が得られる限り任意であるが、単位質量または単位容量当たりの効率を考慮すると、インドール系三量体が30～95質量%、導電補助材が5～50質量%、バインダーが0～20質量%の範囲が望ましい。

【 0 0 1 5 】

電解液としては、インドール系三量体の電荷キャリアとしてプロトンが用いら

れるように、プロトンを含む水溶液または非水溶液を用いることが好ましい。また、電解液のプロトン濃度は $10^{-3} \text{mol/l} \sim 18 \text{mol/l}$ であることが好ましい。また、電解液には、電気伝導性を向上させるため、あるいは諸特性の向上のため、塩あるいは界面活性剤を添加してもよい。

【0016】

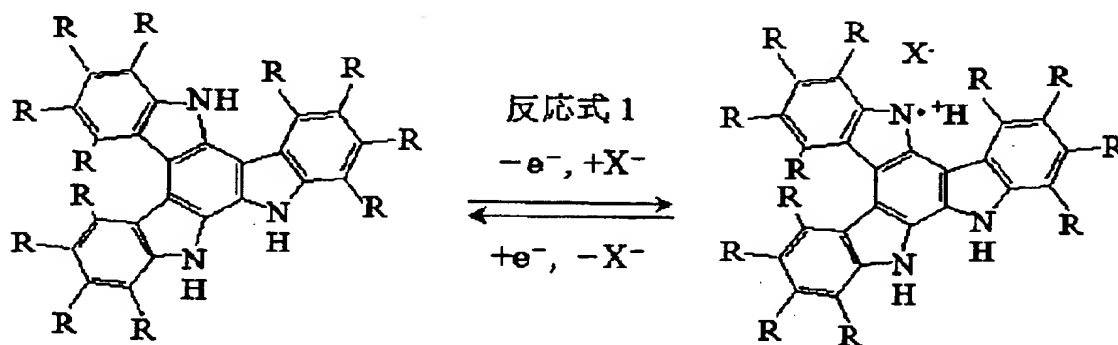
セパレータとしては、電気的絶縁性を持ち、イオン導電性を有する或いは付与し得るものであれば、ポリエチレンやテフロン等の多孔質フィルムが挙げられ電解液を含浸させて用いられる。または、このようなセパレータに代えて、ゲル電解質や固体電解質などの電解質を電極間に介在させてもよい。

【0017】

本発明におけるインドール系三量体は、電気化学的又は化学的手法により、下記反応式1で表されるように、ドーピングされる。下記式中の X^- はドーパントイオンを示し、例えば硫酸イオン、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等であるが、インドール系三量体にドーピングし電気化学的活性を付与するものであれば、これらに限定されない。

【0018】

【化5】



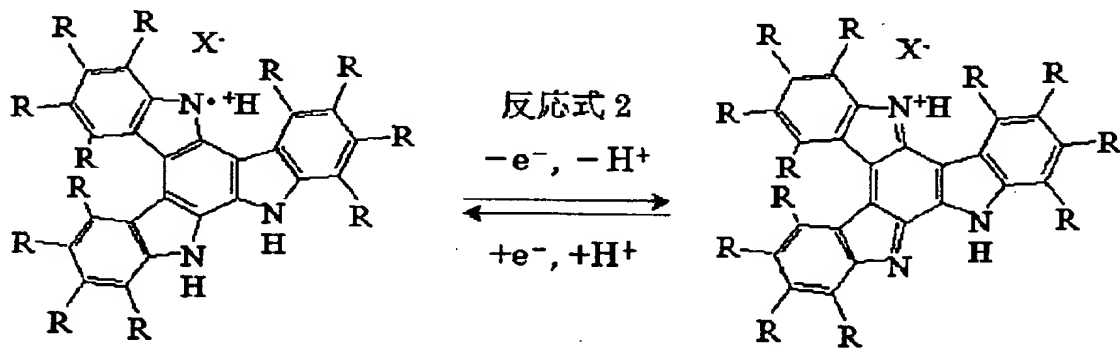
【0019】

このようにドーピングされたインドール系三量体は、下記反応式2で表されるように、プロトンの吸脱着を伴う電気化学反応を起こす。すなわち、インドール系三量体の酸化還元反応に伴う電子授受において、インドール系三量体のプロトンの吸脱着のみが関与する。このような電気化学的反応を起こすインドール三

量体を電極材料に用いた本発明の電池およびキャパシタは、電気化学反応時の移動物質がプロトンのみであるため、反応に伴う電極の体積変化が少なくサイクル特性に優れ、また、プロトンの移動度が高く反応が速いためハイレート特性に優れる、すなわち急速充放電特性に優れるといった効果を奏する。

【 0 0 2 0 】

【化 6】



【 0 0 2 1 】

【実施例】

以下、本発明の電池としての実施例を挙げてより詳細に説明するが、容量や充放電速度等を適宜設定することによりキャパシタとして好適な構成にすることもできる。

【 0 0 2 2 】

(実施例 1)

図 1 に示す前述の構造を持つ電池を常法により作製した。外装材としては、絶縁ゴムからなるガasket 5 を設け、集電体 1、6 としては導電ゴムからなるものを用いた。セパレータとしては電解液を含浸させた多孔質フィルムからなるセパレータを用い、電解液には 4 0 % 硫酸水溶液を用いた。

【 0 0 2 3 】

正極材料層 2 には、活物質として 6 - ニトロインドールの三量体からなるインドール系三量体を用い、導電補助材として気相成長カーボン繊維を用いた。

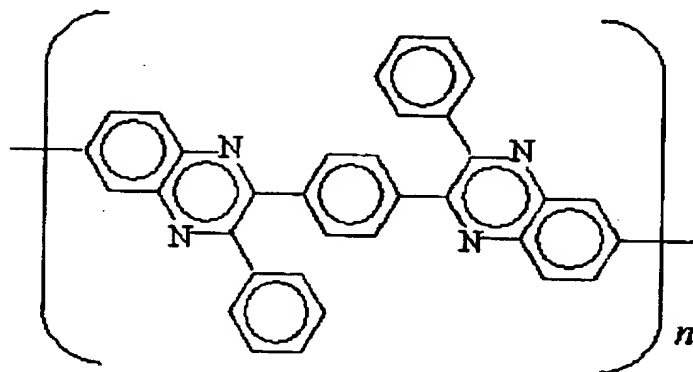
【 0 0 2 4 】

負極材料層 4 には、活物質として下記式で表されるキノキサリン系高分子を用

い、導電補助材としてカーボンブラックを用いた。なお、正極にインドール系三量体を用いた場合、負極に用いる活物質としては、電気化学的に活性で可逆的な酸化還元反応を示すものであれば、これに限定されない。電極を構成する活物質と導電補助材の混合比は、正電極及び負電極のいずれにおいても、質量比で 7 5 : 2 5 (活物質 : 導電補助材) とした。

【 0 0 2 5 】

【化 7】



【 0 0 2 6 】

図 2 に正極材料層 2 の酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラム (以下、「CV」と称する) を示す。反応域 1 (200 ~ 800 mV vs. Ag/AgCl) では、反応式 1 で表されるドーパントイオンのドーブ・脱ドーブが起こり、これに伴う電流が観測される。反応域 2 (800 ~ 1200 mV vs. Ag/AgCl) では、反応式 2 で表されるプロトンの吸脱着が起こる。

【 0 0 2 7 】

作製した電池の評価を行うため、充放電試験を行った。10 mA/cm² で 1 . 2 V まで定電流充電を行い、1 ~ 200 mA/cm² の定電流で放電を行った。結果を図 3 に示す。放電容量は活物質の重量基準で表した。また、0 . 9 V までの容量の一覧を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

放電電流を 1 mA/cm² から 200 mA/cm² に上げると、放電容量は 7 8 mA h/g から 6 2 mA h/g に減少したが、減少率はわずか 2 0 % にとどまっ

た。インドール系三量体を正極に用いた本実施例の電池はハイレート特性に優れた電池であった。

【0029】

また、1.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は10mA/cm²の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は31000であった。インドール系三量体を正極に用いた本実施例の電池はサイクル特性に優れた電池であった。

【0030】

インドール三量体は、分子量分布を持つ高分子の活物質材料と異なり、分子量・分子サイズが一定であり、電極内で結晶構造あるいはそれに近い配置で存在することができる。そのため、反応イオン（プロトン）の移動経路が一直線に近く、移動度の低下が少ない。これに対して、高分子材料は電極内でアモルファス状態であり、ランダムに配列している高分子鎖によって反応イオンの移動経路は迂回を余儀なくされる。また、インドール系三量体を電極材料に用いた場合、表1に示すとおり、インドール系高分子を用いた場合に比べて電極の導電率が高くなり、電子の移動も容易である。このように、インドール系三量体を電極材料に用いると、イオン及び電子の移動が速くなり、反応速度が向上する。よって、ハイレート特性に優れた電池の作製が可能となる。

【0031】

また、インドール系三量体は、その主骨格の全てにわたり共鳴構造を持った5員環や6員環から構成される。そのため、このような共鳴構造を主骨格に持たない電極材料に比べて、化学的安定性が高く、劣化も起こりにくい。さらに、インドール系三量体は、高分子材料に比べて分子量が低いため有機溶剤への溶解度が高く、また、分子量が一定であるため溶解度などの化学的性質が単一であるため、精製が容易であるとともに、調製時に用いる酸化剤等に由来する金属元素等の不純物を容易に減らすことができる。よって、優れたサイクル特性を持つ電池の作製が可能となる。

【0032】

（実施例2）

正極材料層 2 に、活物質として 5-シアノインドールの三量体からなるインドール系三量体を用いた以外は実施例 1 と同様な電池を作製した。

【0033】

実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。0.9V までの容量の一覧を表 1 に示す。放電電流を 1 mA/cm^2 から 200 mA/cm^2 に増加させると、放電容量は 86 mAh/g から 72 mAh/g に減少したが、その減少率はわずか 16%にとどまった。

【0034】

また、1.2V まで充電、0.9V まで放電（充放電電流は 10 mA/cm^2 の定電流）を繰り返しサイクル試験を行った。初期容量の 80%の容量まで減少するサイクル数は 25000 サイクルであった。

【0035】

同じインドール系単量体を原料とするインドール系高分子を用いた電池（比較例 2）では、放電電流を 1 mA/cm^2 から 200 mA/cm^2 へ増加すると、25%の容量が減少したのに対して、本実施例ではわずか 16%の減少にとどまった。また、サイクル特性は本実施例では 25000 サイクルであり、比較例 2 に対して 10000 サイクルの向上が図れた。

【0036】

（実施例 3）

電解液に、 1 mol/l のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムと 0.1 mol/l のトリフルオロ酢酸を溶解したプロピレンカーボネート溶液（以下「PC 溶液」と称する）を用いた以外は、実施例 1 と同様な電池を作製した。

【0037】

作製した電池の評価を行うため、充放電試験を行った。 10 mA/cm^2 で 2.3V まで定電流充電を行い、 $1\sim 200\text{ mA/cm}^2$ の定電流で放電を行った。結果を図 4 に示す。また、0.5V までの容量の一覧を表 1 に示す。

【0038】

放電電流を 1 mA/cm^2 から 200 mA/cm^2 に増加させると、容量は 70

mA h / g から 3 9 mA h / g に減少し、4 4 % の容量減少が見られた。

【0 0 3 9】

また、2. 3 V まで充電、0. 5 V まで放電（充放電電流は 1 0 mA / c m² の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の 8 0 % の容量まで減少するサイクル数は 1 9 0 0 0 であった。

【0 0 4 0】

電解液に P C 溶液を用い、同じインドール系単量体を原料とするインドール系高分子を用いた電池（比較例 3）では、放電電流を 1 mA / c m² から 2 0 0 mA / c m² へ増加すると、7 3 % の容量が減少したのに対して、本実施例では 4 4 % の減少にとどまった。また、サイクル特性は本実施例では 1 9 0 0 0 サイクルであり、比較例 3 に対して 7 0 0 0 サイクルの向上が図れた。

【0 0 4 1】

（比較例 1）

正極材料層 2 に活物質としてインドール系高分子であるポリ-6-ニトロインドールを用いた以外は、実施例 1 と同様な電池を作製した。

【0 0 4 2】

実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。0. 9 V までの容量の一覧を表 1 に示す。放電電流を 1 mA / c m² から 2 0 0 mA / c m² に増加させると、放電容量は 7 7 mA h / g から 4 4 mA h / g に減少し、その減少率は 4 3 % であった。

【0 0 4 3】

また、実施例 1 と同様にしてサイクル試験を行ったところ、初期容量の 8 0 % の容量まで減少するサイクル数は 2 4 0 0 0 であった。

【0 0 4 4】

（比較例 2）

正極材料層 2 に活物質としてインドール系高分子であるポリ-5-シアノインドールを用いた以外は実施例 1 と同様な電池を作製した。

【0 0 4 5】

実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。0. 9 V までの容量の一覧を表 1

に示す。放電電流を 1 mA/cm^2 から 200 mA/cm^2 に増加させると、放電容量は 85 mAh/g から 64 mAh/g に減少し、その減少率は 25% であった。

【0046】

また、実施例1と同様にしてサイクル試験を行ったところ、初期容量の 80% の容量まで減少するサイクル数は 15000 であった。

【0047】

(比較例3)

正極材料層2に活物質としてインドール系高分子であるポリ-6-ニトロインドールを用い、電解液に 1 mol/l のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムと 0.1 mol/l のトリフルオロ酢酸を溶解したPC溶液を用いた以外は、実施例1と同様な電池を作製した。

【0048】

実施例1と同様にして充放電試験を行った。 0.9 V までの容量の一覧を表1に示す。 1 mA/cm^2 から 200 mA/cm^2 に放電電流を増加させると、放電容量が 67 mAh/g から 18 mAh/g へ減少し、その減少率は 73% であった。

【0049】

また、実施例1と同様にしてサイクル試験を行ったところ、初期容量の 80% の容量まで減少するサイクル数は 12000 であった。

【0050】

【表1】

| | 電極 導電率 (S/cm) | 電解液 | 電圧 (V) | 容量 (mAh/g) | | | | サイクル 性 (cycle) |
|-------|--------------------------------|------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | | | | 充放電電流 密度 1 mA/cm^2 | 充放電電流 密度 10 mA/cm^2 | 充放電電流 密度 100 mA/cm^2 | 充放電電流 密度 200 mA/cm^2 | |
| 実施例 1 | 4.2 | 水溶液 | 1.2 | 78 | 76 | 68 | 62 | 31000 |
| 2 | 5.2 | 水溶液 | 1.3 | 86 | 84 | 79 | 72 | 25000 |
| 3 | 4.2 | PC溶液 | 2.2 | 70 | 68 | 60 | 39 | 19000 |
| 比較例 1 | 2.7 | 水溶液 | 1.2 | 77 | 74 | 63 | 44 | 24000 |
| 2 | 3.5 | 水溶液 | 1.3 | 85 | 84 | 77 | 64 | 15000 |
| 3 | 2.7 | PC溶液 | 2.2 | 67 | 63 | 52 | 18 | 12000 |

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性及びサイクル特性に優れた電池及びキャパシタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電池およびキャパシタの一実施形態の概略断面図である。

【図 2】

実施例 1 及び比較例 1 の電池の正極のサイクリックボルタモグラムである。

【図 3】

実施例 1 の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【図 4】

実施例 3 の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【図 5】

比較例 1 の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【図 6】

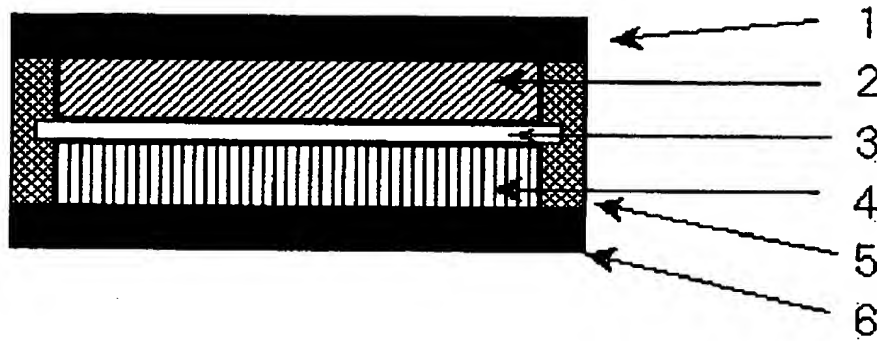
比較例 3 の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【符号の説明】

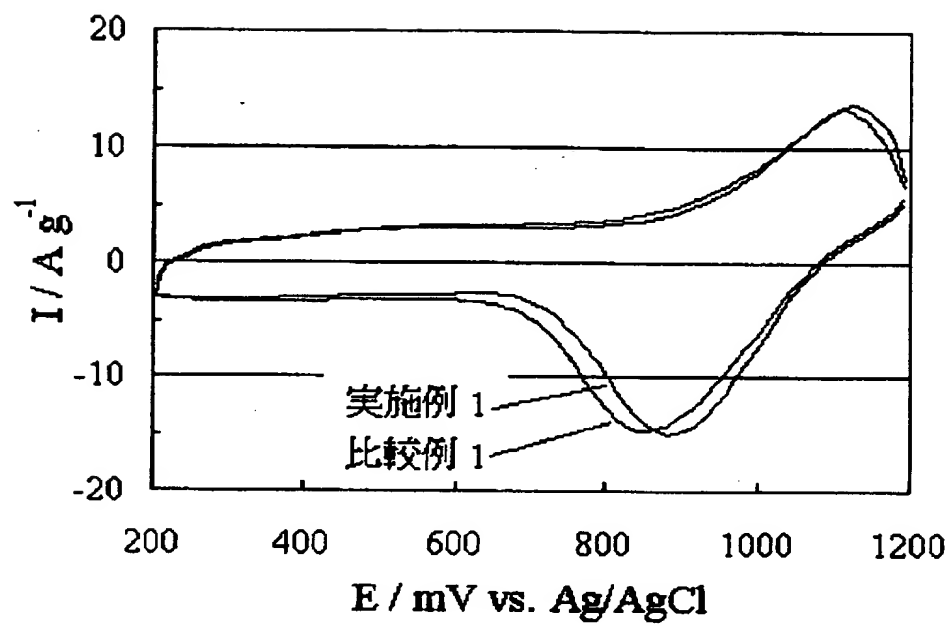
- 1 正極集電体
- 2 正極材料層（正電極）
- 3 セパレータ
- 4 負極材料層（負電極）
- 5 ガスケット
- 6 負極集電体

【書類名】 図面

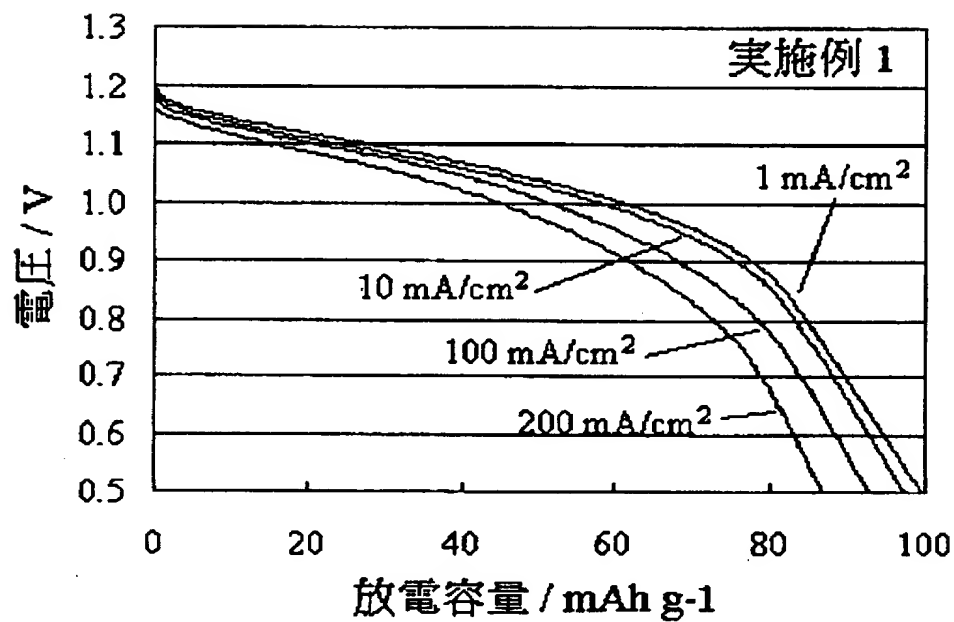
【図 1】



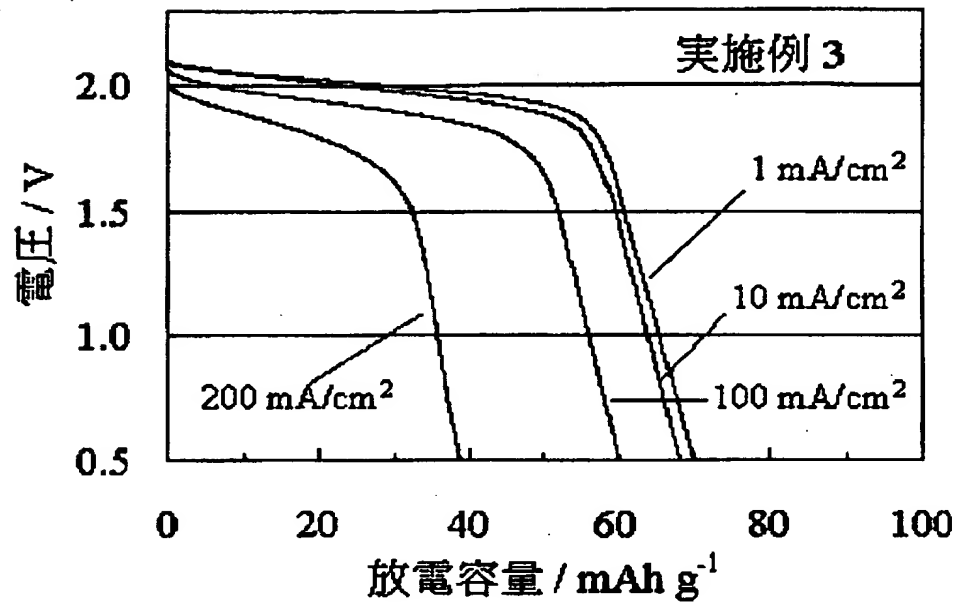
【図 2】



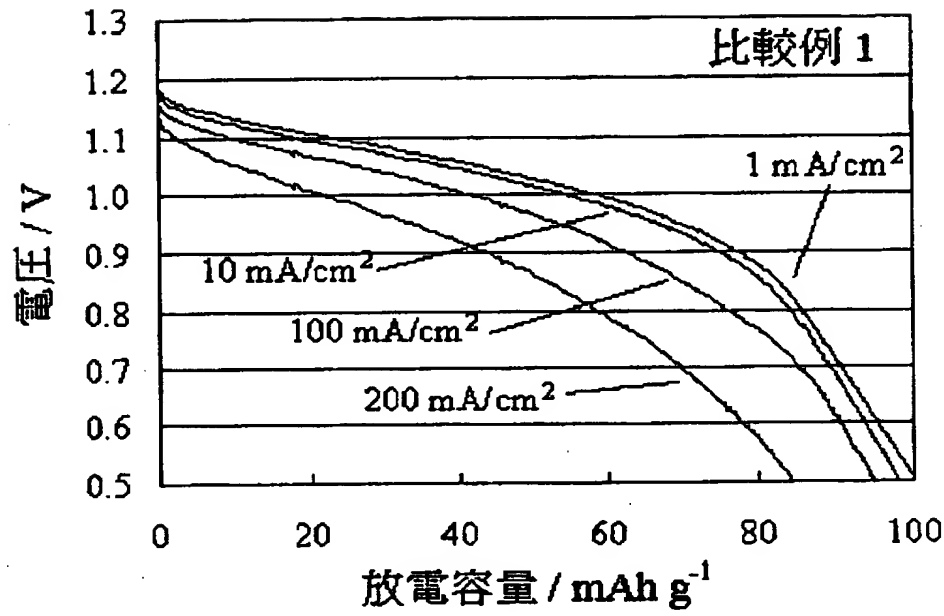
【図 3】



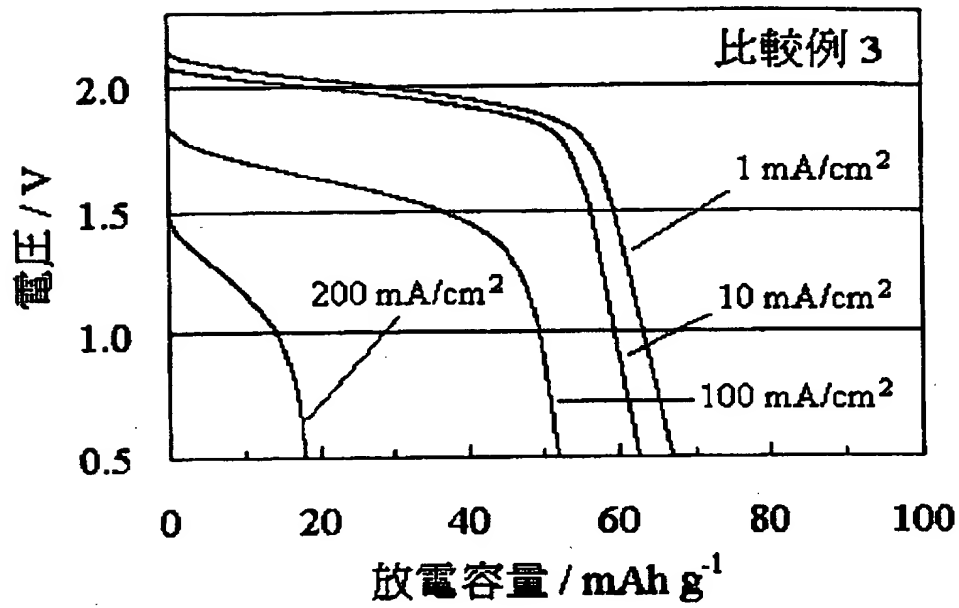
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性及びサイクル特性に優れた電池及びキャパシタを提供する。

【解決手段】 電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の2位及び3位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いる構成にする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

| | |
|----------|---------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都港区芝五丁目7番1号 |
| 氏 名 | 日本電気株式会社 |